

Molwärme des Chlordioxyds*.

Von

H. Martin und W. Strauß.

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Kiel.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 6. September 1954.)

Mittels einer Hitzdrahtmethode wird unter Verwendung von CO_2 als Bezugsgas die Molwärme von ClO_2 bei 199 und 279° K durch Präzisionsmessungen der Wärmeleitfähigkeit der hochverdünnten Gase bestimmt. Durch Vergleich des für 199° K gefundenen C_v -Wertes mit den aus optischen Daten berechneten C_v -Werten wird eine in der Literatur hinsichtlich der Grundfrequenz der Deformationsschwingung der ClO_2 -Molekel bestehende Unsicherheit beseitigt und damit die Voraussetzung zur genauen Berechnung der Molwärme bei allen Temperaturen geschaffen. Für den Koeffizienten der thermischen Akkommodation von ClO_2 an Platin werden bei 199 bzw. 279° K die Zahlenwerte 1,00 und 0,97 gefunden.

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über das chemische Verhalten des Chlordioxyds an einem erhitzten Platindraht haben wir unter Benutzung derselben Versuchsanordnung auch reine Wärmeleitmessungen an hochverdünntem ClO_2 durchgeführt mit dem Ziel, zu Aussagen über die Akkommodation dieses Gases an Platin zu gelangen und seine Molwärme zu bestimmen. Für die Messung der Molwärme lag insofern ein besonderes Interesse vor, als die Berechnung dieser Größe aus optischen Daten mangels sicherer Angaben gerade über die den größten Beitrag zur Schwingungswärme liefernde Deformationsschwingung der ClO_2 -Molekel nicht gut möglich war und man eher hoffen konnte, umgekehrt auf Grund von direkt bestimmten C_v -Werten eine Entscheidung zugunsten des einen oder anderen der verschiedenen Grundfrequenzwerte herbeiführen zu können, die in der Literatur für die besagte Schwingung zu finden sind.

* Herrn Prof. Dr. L. Ebert zum 60. Geburtstag gewidmet.

Wie angedeutet, bedienten wir uns zur Durchführung der Messungen einer Hitzdrahtmethode^{1, 2}. Die Methode beruht im Prinzip auf der Messung des Wärmestromes, der von einem im Innern eines Gefäßes ausgespannten und elektrisch aufgeheizten Draht in ein Versuchsgas eintritt, dessen Druck so gering ist, daß die mittlere freie Weglänge des Gases groß gegen die Gefäßabmessungen ist und somit alle vom Heizdraht wegfliegenden Molekeln ohne weitere Stöße unmittelbar an die kalte Gefäßwand gelangen. Für die Wärmemenge, die unter solchen Versuchsbedingungen von den Molekeln eines unter dem Drucke p stehenden Versuchsgases vom Molekulargewicht, M in 1 Sek. von dem auf die Temperatur $T_0 + \Delta T$ aufgeheizten Draht nach der bei der Temperatur T_0 gehaltenen Gefäßwand befördert wird, gilt die Gleichung³

$$Q = O \cdot \frac{p}{\sqrt{2} \pi M R T_0} \cdot \alpha \cdot \left(C_v + \frac{R}{2} \right) \cdot \Delta T,$$

mit welcher die Molwärme C_v des Versuchsgases berechnet werden kann, falls der Akkommodationskoeffizient α des Versuchsgases an der Drahtoberfläche und die Größe O dieser Oberfläche bekannt sind. Bei der Auswertung der Messung muß beachtet werden, daß der Hitzdraht nicht nur infolge des Wärmestromes Q , sondern auch durch Wärmestrahlung und schließlich durch Wärmeleitung über die Drahtenden Energie an die Umgebung abgibt. Während die Energieverluste an den Drahtenden sich durch Anwendung eines zweiten, kürzeren Hitzdrahtes in geeigneter Schaltung⁴ leicht kompensieren lassen, ist die Messung oder Eliminierung der Strahlungsverluste zumindest mühsam.

Die Schwierigkeiten lassen sich zum Teil umgehen, indem man auf Absolutmessungen verzichtet und statt dessen den Wärmestrom Q_1 , der bei dem zu untersuchenden Gas 1 auftritt, mit dem Wärmestrom Q_2 durch ein Vergleichsgas 2 mit bekanntem C_v - und α -Wert vergleicht. Die Berechnung der gesuchten Molwärme C_{v1} erfolgt dann auf der Grundlage der Gleichung³

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{p_1}{p_2} \cdot \left(\frac{M_2}{M_1} \right)^{1/2} \cdot \frac{\alpha_1 (c_{v1} + R/2)}{\alpha_2 (c_{v2} + R/2)} \cdot \frac{(\Delta T)_1}{(\Delta T)_2}, \quad (1)$$

die aus dem oben angegebenen Ausdruck für Q durch Quotientenbildung hervorgeht.

Die Messungen, über welche in der vorliegenden Mitteilung berichtet wird, sind solche Relativmessungen. Als Bezugsgas wählten wir CO_2 .

¹ E. Schreiner, Z. physik. Chem. **112**, 1 (1924).

² A. Eucken und K. Weigert, Z. physik. Chem., Abt. B **23**, 265 (1933). — A. Eucken und A. Bertram, ebenda **31**, 361 (1936). — A. Eucken und F. U. Franck, Z. Elektrochem. **52**, 195 (1948).

³ A. Eucken, Lehrbuch der chemischen Physik, Bd. II, 1, S. 392. Leipzig, 1943.

⁴ R. Goldschmidt, Physik. Z. **12**, 418 (1911). — Moser, Dissertation Berlin (1914).

Versuchsanordnung.

Als Meßgefäß diente bei unseren Versuchen eine Vorrichtung, wie sie in Abb. 1 dargestellt ist. In den beiden 20 cm langen und 0,5 cm weiten Glasrohren *A* und *B* sind zwei sehr dünne Platindrähte *H* und *K* gleichen Durchmessers (0,05 mm), aber verschiedener Länge, zwischen angeschweißten 0,5 mm dicken Platindrähten, die als Stromzuleitungen dienen, mittels eines angehängten Glasgewichtes *G* coaxial ausgespannt. Die beiden oberen Zuleitungsdrähte und der bei *d* abzweigende untere Zuleitungsdraht sind bei *a*, *b* und *c* über Glaseinschmelzungen hochvakuumdicht nach außen und im Schutz von Glasrohren nach oben geführt. Die ganze Vorrichtung läßt sich in einen für die Aufnahme eines Temperaturbades bestimmten langen Dewar-Zylinder versenken.

Die Apparatur, die wir für die Füllung des Meßgefäßes mit den Versuchsgasen benutzten, ist in Abb. 2 schematisiert wiedergegeben. V_1 und V_2 sind 10-Liter-Rundkolben. In Verbindung mit den beiden Gaspipetten P_1 und P_2 und dem Glasspiralmanometer *S* dienten sie dazu, das Meßgefäß *M* mit den Versuchsgasen unter Drucken von 10^{-3} bis einigen 10^{-3} Torr zu füllen. Der zwischen den Hähnen H_8 und H_9 eingeschlossene Apparateteil mit dem heizbaren Rohransatz *Z* und dem 1-Liter-Rundkolben V_3 gestattet, wie später beschrieben ist, zu prüfen, ob merkliche Adsorption von ClO_2 an den Glaswänden stattfindet. Die Rohrleitungen, die den durch die Hähne H_3 , H_5 , H_8 , H_{10} und H_{11} gegen die übrige Apparatur abgegrenzten eigentlichen Meßteil über H_1 mit den Hochvakuum pumpen verbinden, sind, um intensives Evakuieren zu ermöglichen, sehr weitlumig gehalten (und übrigens so angeordnet, daß Wärmeleitmessungen auch an strömenden Gasen vorgenommen werden können). Ein über den Hahn H_{11} angeschlossenes, mit Silikagel beschicktes Adsorptionsrohr *A* gestattet das Hochvakuum im Meßteil weiter zu verbessern. Vor dem Eindringen von Quecksilberdampf aus der Hg-Diffusionspumpe (Mod. E 3 der Fa. Leybold) oder aus dem jenseits H_{15} angeschlossenen *McLeod*-Manometer schützen die Ausfrierfallen F_1 und F_2 .

Näheres über die Brückenschaltung, die zur Messung der Temperatur und der Energieaufnahme des Hitzdrahtes zur Anwendung kam, ist aus dem Schaltbild Abb. 3 ersichtlich. Der Hitzdraht *H* und der kürzere Kompensationsdraht *K* befinden sich in benachbarten Brückenzweigen.

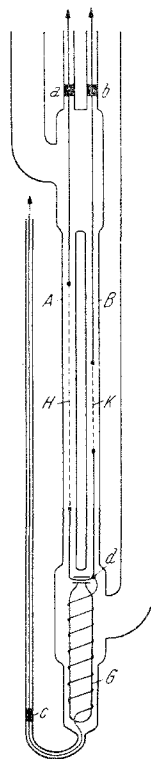


Abb. 1. Meßgefäß.

Die Widerstände R_3 und R_4 sind gleich. Die Abgleichung der Brücke erfolgt durch die beiden veränderlichen, parallel geschalteten Widerstände R_1 und R_2 mit dem Gesamtwiderstand

$$R = R_1 R_2 / (R_1 + R_2).$$

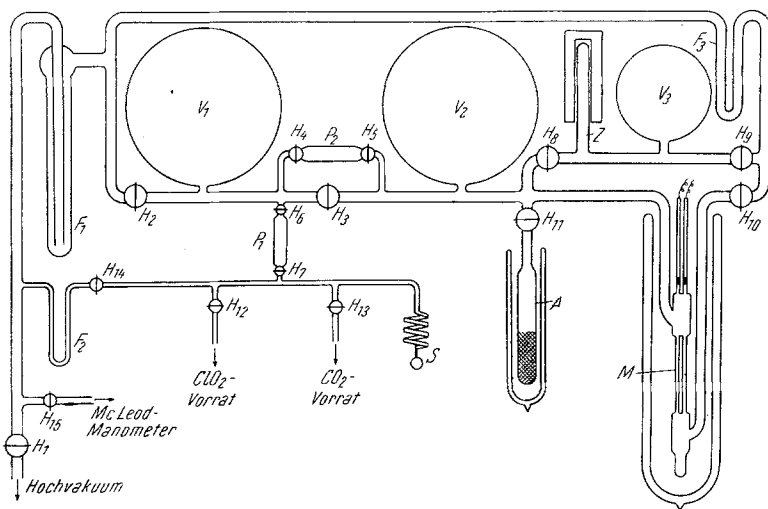


Abb. 2. Apparatur.

Die an R liegende Spannung wird mit Hilfe eines Kompensators gemessen.

Für die Messung von R_1 und R_2 standen ein 2- und ein 5-Dekaden-Präzisionskurbelrheostat (10×1 und $10 \times 0,1$ Ohm bzw. 10×1000 , 10×100 , 10×10 , 10×1 und $10 \times 0,1$ Ohm) mit einer garantierten Genauigkeit von 0,02%, für die Spannungsmessung ein Präzisionskompensator (Type KLPF 3 der Fa. Hartmann & Braun, Frankfurt) von gleicher Genauigkeit zur Verfügung. Mit Hilfe dieses Kompensators wurde die zu messende Spannung gegen die eines Weston-Elements abgeglichen; das Gerät ist mit einem Hilfskompensator zur Eliminierung der Temperaturabhängigkeit des Weston-Elements ausgerüstet. Zur Sicherung der Forderung $R_3 = R_4$ wurden zwei gleiche luftgekühlte Normalwiderstände (100 Ohm, 0,3 A) verwendet. Als Nullinstrument zur Abgleichung der Brücke und der Spannungen diente das Galvanometer G , welches durch Umlegen

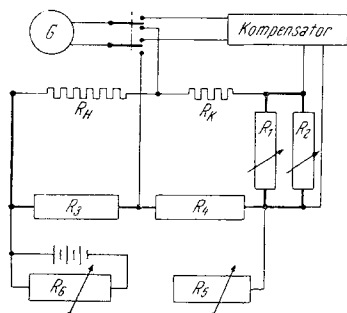


Abb. 3. Schalt-schema.

des Schalters S in die entsprechenden Stromkreise eingeschaltet werden konnte. Der Brücken- und Heizstrom wurde einer 6-V-Batterie B entnommen und mittels Stöpselrheostaten (R_5 und R_6) reguliert. Nicht mit in das Schalt-

bild aufgenommen ist ein angeschlossenes Pt-Widerstandsthermometer für das Temperaturbad, in welchem sich das die Hitzdrähte enthaltende Meßgefäß befindet.

Elektrische Meßmethode.

Durch die vorstehend an Hand von Abb. 3 beschriebene Schaltung wird erreicht, daß von dem Hitzdraht H nur ein hinsichtlich der Temperatur wohldefiniertes Mittelstück von einer Länge, die gleich der Längendifferenz der Drähte H und K ist, in die Rechnung eingeht, ein Drahtstück also, welches Energie nur abstrahlen und gegebenenfalls an ein Gas abgeben, aber nicht über die Enden verlieren kann.

In diesem Mittelstück vom Widerstand

$$R_H - R_K \equiv R' \quad (2)$$

wird bei abgeglicherer Brücke in 1 Sek. die Energie

$$E = i^2 R' = \frac{U^2}{R^2} R' \quad (3)$$

frei; U ist die an den Meßwiderständen R_1 und R_2 vom Gesamtwiderstand $R_1 R_2 / (R_1 + R_2) \equiv R$ liegende Spannung, die gemessen wird. Zur Ermittlung von R' und damit der Heizleistung E ist die Kenntnis der Differenz

$$r_H - r_K \equiv r' \quad (4)$$

der Widerstände der Zuleitungen zu den Hitzdrähten H und K erforderlich. Nur in dem kaum realisierbaren Idealfall $r' = 0$ ist $R' = R$, da allgemein

$$R = R' + r' \quad (5)$$

ist.

Auch die genaue Bestimmung der Drahtübertemperatur ΔT durch Hinzunahme einer zweiten Messung mit schwachem Brückenstrom⁵ ist, wie sich leicht zeigen läßt, ohne zusätzliche Daten zur Ermittlung der Korrekturgröße r' nicht möglich. Man mißt nach dieser Methode einmal mit einem Brückenstrom, der so schwach ist, daß die Hitzdrähte sich nicht merklich über die Temperatur T_0 der Umgebung erwärmen, ein andermal mit einer höheren Stromstärke, durch welche die Hitzdrähte um ΔT auf eine Temperatur T aufgeheizt werden. Da die Zuleitungen wegen ihres viel größeren (100fachen) Querschnittes in beiden Fällen die Temperatur T_0 behalten oder zumindest ihre Widerstandsdifferenz r_0' unverändert bleibt, ist die Brücke abgeglichen in einem Falle, wenn der Meßrheostat auf

$$\Delta R = R_0 = R_0' + r_0', \quad (6)$$

im anderen, wenn er auf

$$R = R' + r_0' = R_0' (1 + \beta \cdot \Delta T) + r_0' \quad (7)$$

⁵ T. Isnardi, Z. Elektrochem. 21, 405 (1915).

eingestellt wird. β ist der Temperaturkoeffizient des Platinwiderstandes. Der daraus folgende Ausdruck

$$\Delta R = R - R_0 = R' - R_0' = R_0' \beta \cdot \Delta T \quad (8)$$

für die meßbare Widerstandsänderung beim Aufheizen liefert, wie man sieht, nur Werte für das Produkt $R_0' \cdot \Delta T$, aber nicht für ΔT oder R_0' allein, und somit auch nicht für die Korrektur $r_0' = R_0 - R_0'$, die ja auch für die Ermittlung der genauen Werte der Widerstandsdifferenz $R' = R - r_0'$ nach Gl. (8) und der Heizleistung $E = U^2 R'/R^2$ nach Gl. (3) erforderlich ist.

Wir haben bei unseren Messungen den Zuleitungswiderständen Rechnung getragen durch die Bestimmung einer Apparatekonstante⁵

$$n \equiv \frac{R_0'}{R_0' + r_0'}, \quad (9)$$

die temperaturunabhängig ist, wenn man die Teilwiderstände der aus dem Thermostaten der Temperatur T_0 herausragenden Zuleitungsstücke vernachlässigen kann. Führt man diese Größe n in Gl. (6) ein, so folgt

$$R_0' = n R_0 \quad (10)$$

und hieraus in Verbindung mit Gl. (7) und (8)

$$R' = R_0' (1 + \beta \Delta T) = n R_0 (1 + \beta \Delta T) = n R_0 + \Delta R. \quad (11)$$

Die Ausdrücke zur Berechnung der Heizleistung E und Übertemperatur ΔT lauten dann nach Gl. (3) und (11)

$$E = i^2 R' = \frac{U^2}{R^2} (n R_0 + \Delta R) \quad (12)$$

und

$$\Delta T = \frac{\Delta R}{\beta n R_0}. \quad (13)$$

Um den Einfluß der Zuleitungswiderstände von vorneherein möglichst gering zu halten, also n einen Wert nahe Eins zu geben, haben wir die Zuleitungsdrähte gleich lang und möglichst dick gemacht. Die Heizdrähte selbst hatten bei einem Durchmesser von 0,0050 cm Längen von 15767 und 4233 cm. Daraus errechnet sich die Differenz ihrer Widerstände bei 0° C zu $R_0' = 5,76$ Ohm, während die Messung von R mit sehr kleinem Brückenstrom bei $T_0 = 273^\circ$ $R_0 = 5,5990$ Ohm ergab. Einsetzen dieser Werte in Gl. (9) liefert

$$n = 1,03,$$

welche Zahl bei allen folgenden Ausrechnungen benutzt wurde⁶.

⁶ Der Wert $n=1,03$ ist nur auf etwa $\pm 0,5\%$ genau. Auf die Genauigkeit der Endergebnisse der hier mitgeteilten Messungen hat ein solcher Fehler jedoch, da es sich um Relativmessungen handelt, bei denen ein Fehler in n größtenteils wieder herausfällt, keinen merklichen Einfluß.

Die Versuchsgase und ihre Einbringung in das Meßgefäß.

Das Chlordioxyd war in einer besonderen Apparatur aus Kaliumchlorat, Oxalsäure und Wasser entwickelt, mit Phosphorpentoxyd getrocknet und durch mehrmaliges Fraktionieren im Hochvakuum sorgfältig gereinigt worden. Die Ampulle, die das hochgereinigte Präparat enthielt, war über den Hahn H_{12} an die Meßapparatur Abb. 2 angeschlossen.

Das als Bezugsgas gewählte Kohlendioxyd war aus Kaliumhydrogenkarbonat, reinst, und verdünnter Salzsäure, reinst, entwickelt und ebenfalls sorgfältig getrocknet und fraktioniert worden. Die Darstellungsapparatur war über den Hahn H_{13} mit der Meßapparatur verblasen.

Das Einfüllen der Gase in das Meßgefäß (M) ging in der folgenden Weise vor sich: Nach der Evakuierung der gesamten Apparatur Abb. 2 wurde die erste Gaspipette P_1 mit Versuchsgas von Atmosphärendruck gefüllt. Dieser Druck wurde mittels des als Nullinstrument gegenüber dem äußeren Luftdruck dienenden Glasspiralmanometers S eingestellt. Nach Entspannung des in P_1 befindlichen Gases in den Kolben V_1 stieg in diesem der Druck auf etwa 1 Torr. Unter diesem Druck wurde dann die zweite Pipette P_2 gefüllt und deren Füllung nach V_2 expandiert. Der Druck im Meßgefäß M hatte dann die gewünschte Größenordnung von 10^{-3} Torr. Durch Wiederholung der Gaszugaben aus der aus dem Vorrat V_1 wieder auf 1 Torr aufgefüllten Pipette P_2 konnte der Druck in M auf das $P = 2-, 3-, 4$ fache gesteigert werden.

Da nur Relativmessungen durchgeführt werden sollten, war es weniger wichtig, die absoluten Gasdrucke im Meßgefäß zu kennen, als zu wissen, daß die ClO_2 - und CO_2 -Drucke bei den zu vergleichenden Messungen jeweils genau übereinstimmten. Hier waren bei dem leicht kondensierbaren Chlordioxyd Fehler durch Adsorption an den Glaswänden oder Absorption im Hahnfett nicht von vorneherein ausgeschlossen.

Zur Feststellung der Gasdruckzunahme, die im Meßgefäß pro Pipettenfüllung eintritt, diente das über den Hahn H_{15} angeschlossene *McLeod*-Manometer und das Meßgefäß selbst, indem dieses als Hitzdrahtmanometer benutzt wurde. Bei diesen Druckmessungen, für welche trockene, CO_2 -freie Luft benutzt wurde, wurde so verfahren, daß der Hitzdraht des in Eis stehenden Meßgefäßes zunächst im Hochvakuum auf etwa 10° aufgeheizt und die Brücke durch Einstellen der Parallelwiderstände R_1 und R_2 (Abb. 3) abgeglichen wurde. Dann wurden bei angeschlossenem *McLeod*-Manometer nacheinander 5 Pipettenfüllungen aus P_2 in die Apparatur gegeben, wobei jedesmal der Gasdruck und der die Brücke abgleichende Widerstand R_2 abgelesen wurde. An Hand einer so gewonnenen Eichentabelle (bzw. Eichgeraden im $\log p$ - $\log R_2$ -Diagramm) konnte man dann leicht die Druckzunahme pro Pipettenzugabe ohne angeschlossenes *McLeod*-Manometer ermitteln; sie betrug, wenn an V_2 noch der Kolben V_3 angeschlossen war, $0,95 \cdot 10^{-3}$ Torr.

Um zu prüfen, ob das beschriebene Einfüll- und Abmeßverfahren auch bei ClO_2 einwandfrei arbeitete, wurde ein Vergleich mit reinem trockenem Sauerstoff, bei welchem merkliche Ad- oder Absorptionseffekte nicht zu befürchten sind, wie folgt durchgeführt: Es wurden in die Kolben V_2 und V_3 5 Pipetten ClO_2 gegeben; dann wurde das durch Schließen des Hahnes H_3 in V_3 eingespernte Gas durch 2stündiges Erhitzen des Rohres Z auf 450°C vollständig in O_2 und Cl_2 zersetzt. Nun wurde die Falle F_3 mit flüssiger Luft gekühlt und der Hahn H_3 geöffnet. So wurde das gebildete Chlor ausgefroren und nach einigem Warten konnte am *McLeod*-Manometer als O_2 -Druck der Druck abgelesen werden, den das Chlordioxyd ausgeübt hätte, wenn es nicht vorher zersetzt worden wäre. Die Zersetzung war nötig, weil ClO_2 mit Quecksilber reagiert. Anschließend wurde der gleiche Versuch mit 5 Pipetten O_2 gemacht. Die nach der Expansion abgelesenen Drucke unterschieden sich nicht merklich; im Mittel von je 3 Messungen wurde in beiden Fällen ein Druck von $1,30 \cdot 10^{-3}$ Torr $\pm 1\%$ gefunden.

Eliminierung der Strahlungsenergie.

Die für das gasgefüllte Meßgefäß durch Einsetzen der gemessenen R_0 , R - und U -Werte in die Gl. (12) und (13) gewinnbaren Werte von $E/\Delta T$ müssen, bevor sie zwecks Berechnung der Molwärme in Gl. (1) eingesetzt werden können, von den in ihnen enthaltenen Strahlungsanteilen befreit werden. Dies kann entweder durch Abzug des gesondert bestimmten Strahlungsanteils oder nach einer von *Eucken*² bei Relativmessung benutzten Methode geschehen. Wir haben unsere Messungen zum Teil nach beiden Methoden ausgewertet.

Die erste Methode, bei welcher der bei 1° Übertemperatur ausschließlich infolge der Wärmeleitfähigkeit des Gases auftretende Wärmestrom $Q/\Delta T \equiv W$ nach

$$W = \frac{E}{\Delta T} - \frac{E_s}{\Delta T} \quad (14)$$

berechnet wird, setzt die Kenntnis der in 1 Sek. abgestrahlten Energie E_s bzw. von $E_s/\Delta T$ in Abhängigkeit von der Übertemperatur ΔT voraus. Wir haben uns die entsprechende Funktion für 0°C verschafft, indem wir an dem hochevakuierten, in Eis eintauchenden Meßgefäß für verschiedene Heizstromstärken Wertepaare von U und R bestimmten und aus den erhaltenen Daten unter Benutzung der Ausdrücke (12) und (13) und der Zahlenwerte $R_0 = 5,5990$, $n = 1,030$ und $\beta = 3,90 \cdot 10^{-3}$ Wertepaare von ΔT und E_s (in Watt) ausrechneten. Das Ergebnis ist in Tabelle I enthalten. Die Zahlen der Tabelle I lassen sich, wie durch quadratische Ausgleichung gefunden wurde, im untersuchten Temperaturbereich durch

$$E_s/\Delta T = 11,554 \cdot 10^{-6} + 3,233 \cdot 10^{-8} \cdot \Delta T + 2,318 \cdot 10^{-10} (\Delta T)^2 \quad (15)$$

darstellen.

Nach der *Euckenschen* Methode wird so vorgegangen, daß die jeweils vor der Zugabe einer neuen Pipettenfüllung gemessenen $E/\Delta T$ -Werte

von den nachher gemessenen $E'/(ΔT)'$ -Werten abgezogen und die Differenzen

$$\frac{E'}{(ΔT)'} - \frac{E}{ΔT} \equiv \bar{W} \quad (16)$$

für $Q/ΔT$ in Gl. (1) eingesetzt werden.

Das zweite Verfahren ist, da die in E' und E enthaltenen Strahlungsanteile nicht gleich sind und sich diese Anteile auch bei der Bildung der Quotienten \bar{W}_1/\bar{W}_2 für ClO_2 und CO_2 nicht vollständig herausheben, nicht ganz exakt [siehe Gl. (19)]. Wir haben uns jedoch dadurch, daß wir einige Meßreihen sowohl nach dem ersten als auch nach dem zweiten Verfahren ausgewertet, überzeugt, daß die nach Gl. (14) berechneten Quotienten \bar{W}_1/\bar{W}_2 mit den Quotienten

\bar{W}_1/\bar{W}_2 nach Gl. (16) bis auf kleine Differenzen in Höhe von zirka 0,5% übereinstimmen. Dieser Befund hat uns bewogen, die Messungen durchweg nach der rechnerisch einfacher zu handhabenden *Euckenschen* Methode auszuwerten und nur in einigen Fällen (bei den 0°-Versuchen) zur Kontrolle auch Gl. (14) und die Strahlungsformel (15) zur Auswertung heranzuziehen.

Zur weiteren Vereinfachung der Handhabung von Gl. (16) haben wir die in dieser Gleichung vorkommenden $ΔT$ -Größen mittels Gl. (12) durch $ΔR$ -Größen ersetzt. Der konstante Faktor $\beta n R_0$ in dem resultierenden Ausdruck

$$\bar{W} = \beta n R_0 \left(\frac{E'}{(ΔR)'} - \frac{E}{ΔR} \right) \quad (17)$$

fällt bei der Quotientenbildung heraus.

Führt man W bzw. \bar{W} an Stelle von $Q/ΔT$ in Gl. (1) ein und berücksichtigt noch, daß ClO_2 (Gas 1) und CO_2 (Gas 2) stets unter gleichen Drucken eingefüllt wurden und daher hier $p_1 = p_2$ ist, so nimmt Gl. (1) die Gestalt

$$\frac{\alpha_1}{\alpha_2} \cdot \frac{C_{v1} + R/2}{C_{v2} + R/2} = \sqrt{\frac{M_1}{M_2}} \cdot \frac{\bar{W}_1}{\bar{W}_2} \left(\text{bzw.} = \sqrt{\frac{M_1}{M_2}} \cdot \frac{W_1}{W_2} \right) \quad (18)$$

an, in welcher sie bei der Auswertung der nachfolgend mitgeteilten Meßergebnisse verwendet wurde.

Meßergebnisse.

Es wurden zwei Versuchsreihen zu je 4 Versuchen, je eine bei einer Badtemperatur von 0° C und — 78° C (Eis- und Kohlensäurebad) durchgeführt. Jeder Versuch bestand in der Messung von 5 Widerstandswerten R_2 und 5 Spannungswerten U , und zwar vor dem Einlassen der

Tabelle 1.

$ΔT$	$(E_s/ΔT) \cdot 10^6$
10,341	12,010
14,259	12,100
18,376	12,284
23,124	12,407
27,811	12,541
43,798	13,499
46,787	13,513

ersten Pipettenfüllung und nach jeder der insgesamt $P = 4$ Gaszugaben, das Ganze je einmal für ClO_2 und CO_2 als Versuchsgas. Der parallel zu R_2 liegende Meßwiderstand R_1 blieb innerhalb jeder Versuchsreihe konstant auf 5,868 bzw 4,100 Ohm eingestellt.

Als Beispiel ist in Tabelle 2 das Ergebnis des 1. Versuches der 1. Versuchsreihe mit allen Versuchsdaten wiedergegeben.

Die in gleicher Weise gewonnenen Ergebnisse der anderen Versuche sind in den Tabellen 3 und 4 zusammengestellt.

Wie man aus Tabelle 3 ersieht, liegt der nach der *Euckenschen* Methode bestimmte Wärmeleitquotient bei 0°C ein wenig, und zwar um etwa 0,8% über dem nach der Strahlungsformel bestimmten. Die Abweichung ist dem Vorzeichen nach auf Grund der unvollständigen Strahlungseliminierung bei der *Euckenschen* Methode verständlich: Teilt man in Gl. (16) E in einen Strahlungs- und Leitungsanteil, E_s und E_w auf, so kann man

$$\bar{W} = \frac{E_s' + E_w'}{(\Delta T)'} - \frac{E_s + E_w}{\Delta T} = \frac{E_w'}{(\Delta T)'} - \frac{E_w}{\Delta T} + \frac{E_s'}{(\Delta T)'} - \frac{E_s}{\Delta T}$$

schreiben. Da nun, wie man sich an Hand der Zahlenwerte von Tabelle 2 leicht überzeugt, die im Absolutbetrage kleine Differenz $(E_s'/(\Delta T)' - E_s/\Delta T)$ stets negativ ist, so folgt, daß im vorliegenden Fall, wo $W_1/W_2 > 1$ ist, tatsächlich

$$\begin{aligned} \frac{\bar{W}_1}{\bar{W}_2} &= \frac{(E_w'/(\Delta T)' - E_w/\Delta T)_1 + (E_s'/(\Delta T)' - E_s/\Delta T)_1}{(E_w'/(\Delta T)' - E_w/\Delta T)_2 + (E_s'/(\Delta T)' - E_s/\Delta T)_2} > \\ &> \frac{(E_w'/(\Delta T)' - E_w/\Delta T)_1}{(E_w'/(\Delta T)' - E_w/\Delta T)_2} = \frac{W_1}{W_2} \end{aligned} \quad (19)$$

sein muß. Wenn diese Deutung der Abweichung der \bar{W}_1/\bar{W}_2 - von den W_1/W_2 -Werten richtig ist, muß auch bei -78° der wahre Wert von W_1/W_2 etwas tiefer als der nach Tabelle 4 gefundene liegen, doch wird die Abweichung hier wegen des geringeren Strahlungsanteils kleiner sein. Bei 0°C wurde bei $10,3^\circ$ Übertemperatur eine Abstrahlung von $12,010 \mu\text{W}$, bei -78°C und $\Delta T = 10,9^\circ$ aber nur eine solche von $9,350 \mu\text{W}$ gemessen. Wenn man annimmt, daß die am Endwert der Tabelle 4 anzubringende Korrektur etwa im gleichen Verhältnis (12:9,3) kleiner ist als beim 0° -Wert, so wird man vermuten, daß der wahre Wert von W_1/W_2 bei -78°C um 0,6% tiefer, also statt bei 1,064 bei etwa 1,057 liegt.

Berechnung von C_v und α .

Aus den bekannten Grundschiebungsfrequenzen 2350, 1285 und 670 cm^{-1} der CO_2 -Molekel errechnen sich mittels der *Planck-Einsteinschen* Formel für die Schwingungswärme für CO_2 die in Tabelle 5 zusammengestellten C_v - und $(C_v + R/2)$ -Werte.

Tabelle 27. Versuchsbeispiel.

$$T_0 = 273; R_0 = 5,5990; n = 1,030; \beta = 3,90 \cdot 10^{-3}.$$

Gas	P =	0	1	2	3	4
ClO ₂	R ₂	435,0	301,6	246,5	216,6	198,6
	R	5,7900	5,7560	5,7316	5,7134	5,6996
	ΔR	0,1910	0,1570	0,1326	0,1144	0,1006
	U (mV) ..	23,77	23,64	23,55	23,48	23,44
	ΔT	8,49	6,98	5,90	5,09	4,47
	E/ΔR	525,7	637,5	751,1	868,3	988,4
	$\overline{W}_1/\beta n R_0$	—	111,8	113,6	117,2	120,1
CO ₂	R ₂	435,0	307,3	253,1	222,9	203,9
	R	5,7900	5,7581	5,7351	5,7176	5,7039
	ΔR	0,1910	0,1591	0,1361	0,1186	0,1049
	U (mV) ..	23,77	23,64	23,55	23,48	23,44
	ΔT	8,49	7,07	6,05	5,27	4,66
	E/ΔR	525,7	527,8	731,3	836,9	945,3
	$\overline{W}_2/\beta n R_0$	—	102,1	103,5	105,6	108,4
ClO ₂	E/ΔT	11,824	14,315	16,893	19,529	22,187
	E _s /ΔT	11,845	11,791	11,753	11,724	11,703
	W ₁	—	2,524	5,140	7,805	10,484
CO ₂	E/ΔT	11,824	14,121	16,449	18,823	21,261
	E _s /ΔT	11,845	11,795	11,758	11,730	11,710
	W ₂	—	2,326	4,691	7,093	9,551
$\overline{W}_1/\overline{W}_2$...		—	1,095	1,097	1,110	1,108
				Mittel:	1,102	± 0,004
\overline{W}_1/W_2 ...		—	1,085	1,096	1,101	1,098
				Mittel:	1,095	± 0,003

Tabelle 3.

Messungen bei 0° C.

	Vers. Nr.	Einzelwerte, gemessen bei P =				Mittel	Endwert
		1	2	3	4		
$\frac{\overline{W}_1}{\overline{W}_2}$	1	1,095	1,097	1,110	1,108	1,102	1,106 ± 0,002
	2	1,104	1,108	1,104	1,109	1,106	
	3	1,105	1,108	1,103	1,110	1,107	
	4	1,084	1,116	1,103	1,130	1,108	
$\frac{W_1}{W_2}$	1	1,085	1,096	1,101	1,098	1,095	1,097 ± 0,003
	4	1,088	1,101	1,101	1,108	1,100	

⁷ Die verwendeten Zeichen haben dieselbe Bedeutung wie früher. Es ist $R = R_1 R_2 / (R_1 + R_2)$; $\Delta R = R - R_0$. Die R-Werte sind in Ohm, die U-Werte in mV angegeben. Es sind ΔT nach Gl. (13), E nach (12),

Tabelle 4.
Messungen bei $-78,5^\circ\text{C}$.

	Vers. Nr.	Einzelwerte, gemessen bei $P =$				Mittel	Endwert
		1	2	3	4		
$\frac{\overline{W}_1}{\overline{W}_2}$	1	1,060	1,069	1,054	1,071	1,064	1,064 $\pm 0,002$
	2	1,056	1,063	1,065	1,063	1,062	
	3	1,051	1,067	1,062	1,075	1,064	
	4	1,052	1,077	1,076	1,054	1,065	

Tabelle 5. Kohlendioxyd.

T ($^\circ\text{K}$)	C_v	$C_v + R/2$
199	5,727	6,720
220	5,975	6,968
240	6,216	7,209
260	6,456	7,449
273	6,612	7,605
279	6,658	7,651
283	6,727	7,720
293	6,842	7,835

Für den Akkommodationskoeffizienten von CO_2 an Platin sind von *Eucken* und *Frank*⁸ bei 200 und 280°K Werte von 0,918 und 0,827 gemessen worden, die wir hier benutzen können, da die Drahttemperaturen bei unseren $-78,5^\circ$ -Versuchen durchschnittlich um $\Delta T = 4,7^\circ$, bei den 0° -Versuchen um $\Delta T = 6,0^\circ$ über der Badtemperatur T_0 , also bei 199 bzw. 279°K lagen.

Tabelle 6.

T ($^\circ\text{K}$)	$C_{v2} + R/2$	α_2	W_1/W_2 ⁹	$\sqrt{M_1/M_2}$	$\alpha_1(C_{v1} + R/2) \equiv A$
199	6,720	0,918	1,057 ¹⁰	1,238	8,072
279	7,651	0,826	1,097	1,238	8,583

Zur Ermittlung der Molwärme des Chlordioxyds bei $T = 199$ und 279° nach Gl. (18) standen somit die in Tabelle 6 zusammengestellten Daten zur Verfügung. Die Werte des Ausdruckes A in der letzten Spalte sind durch Einsetzen der übrigen Zahlenwerte in Gl. (18) erhalten worden. Sie erlauben die Berechnung der Molwärme

$$C_{v1} = \frac{A}{\alpha_1} - \frac{R}{2}, \quad (20)$$

wenn α_1 bei der betreffenden Temperatur bekannt ist.

$E_s/\Delta T$ nach (15), W nach (14) und $\overline{W}/\beta n R_0$ nach (17) errechnet. Die Zahlenwerte von E , E_s , W und \overline{W} sind mit 10^{-6} multipliziert zu denken.

⁸ A. Eucken und E. U. Frank, Z. Elektrochem. 52, 195 (1948).

⁹ Genau genommen gelten die W_1/W_2 -Werte für die Temperatur $T = T_0 + \Delta T/2$, die von denen der Tabelle um $2,5$ bzw. 3° abweichen. Die Abweichung spielt aber keine Rolle, da der W_1/W_2 -Wert sich zwischen 199 und 279° nur um 4% , pro 1° also höchstens um $0,5^\circ/100$ ändert.

¹⁰ Korrigierter $\overline{W}_1/\overline{W}_2$ -Wert.

Nun ist von vorneherein zu erwarten, daß der Akkommodationskoeffizient von ClO_2 bei der tieferen Temperatur sehr nahe bei 1 liegt, jedenfalls viel näher als der von CO_2 . Bei CS_2 an Pt wird ein α -Wert von 0,97 schon bei -40°C erreicht¹¹; die Molekeln C_2H_4 , CH_3Cl und C_2N_2 haben bei -74°C α -Werte von 0,984, 0,977 und 0,993¹². Man wird daher keinen großen Fehler machen, wenn man annimmt, bei 199°K sei $\alpha_1 = 1$. Nach Gl. (20) ergibt sich dann als vorläufiger Wert der Molwärme des Chlordioxyds bei 199°K : $C_{v1} = 8,072 - 0,993 = 7,08$ cal · grad⁻¹ · mol⁻¹.

Es lag nahe, das vorstehende Ergebnis unserer thermischen Messung mit den C_v -Werten zu vergleichen, die man aus optischen Daten errechnet. Hier ist freilich insofern eine Unsicherheit, als die in der Literatur für die Grundschiebungsfrequenzen angegebenen Werte zwar in den beiden höheren, der asymmetrischen und symmetrischen Valenzschwingung zugeordneten Frequenzen gut, in der niedrigen, der Deformationschwingung zugeordneten Frequenz aber gar nicht übereinstimmen. Für letztere Frequenz werden Wellenzahlen einerseits¹³ von 528 cm^{-1} , andererseits¹⁴ von 447 cm^{-1} genannt.

Auf der Grundlage der neuesten, von *Hedberg*¹⁴ angenommenen Wellenzahlen 447, 945 und 1108 cm^{-1} , also mit der niedrigeren, von *Coon*¹⁴ vorgeschlagenen Deformationsfrequenz 447 cm^{-1} , errechnen sich für $T = 199^\circ\text{K}$ folgende Beiträge zur Gesamtschwingungswärme ΣC_s :

$$\begin{array}{ll} \text{Deformationsschwingung} & C_{\text{Deform.}} = 0,888, \\ \text{asymmetrische Valenzschwingung} & C_{\text{asymm.}} = 0,100, \\ \text{symmetrische Valenzschwingung} & C_{\text{symm.}} = 0,042, \\ \hline \Sigma C_s & = 1,030; \end{array}$$

mit der höheren Deformationsfrequenz 528 cm^{-1} ergibt sich $C_{\text{Deform.}} = 0,672$ und $\Sigma C_s = 0,814$.

Mit diesen Werten für die Schwingungswärme ergeben sich für die Molwärme von ClO_2 bei 199°K die Alternativwerte

$$C_v = \Sigma C_s + 3R = 6,990 \text{ und } 6,774 \text{ cal} \cdot \text{grad}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1},$$

während wir als Ergebnis der Wärmeleitmessungen mit $\alpha_1 = 1$ bei 199°K

¹¹ K. Schäfer und G. G. Grau, Z. Elektrochem. 52, 195 (1948).

¹² A. Eucken und A. Bertram, Z. physik. Chem., Abt. B 31, 361 (1936).

¹³ C. R. Bailey und A. B. D. Cassie, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A 137, 622 (1932). — D'Ans und Lax, Taschenbuch für Chemiker und Physiker.

¹⁴ J. B. Coon, Physic. Rev. 58, 926 (1940). — K. Hedberg, J. Chem. Physics 19, 508 (1951).

$$C_{v1} = 7,08 \text{ cal} \cdot \text{grad}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

gefunden hatten.

Die gute Übereinstimmung des gemessenen mit dem aus der Deformationsfrequenz 447 cm^{-1} berechneten ersten C_v -Wert stellt eine Bestätigung des niedrigeren der bisher strittigen Frequenzwerte dar. Zugleich bestätigt sie die Richtigkeit der vorläufigen Annahme $\alpha_1 = 1$ für 199° K , da mit $\alpha_1 < 1$ $C_{v1} > 7,08$ wird. An diesem Sachverhalt ändert sich nichts, wenn man zur Berechnung von C_{v1} an Stelle des korrigierten den um $0,6\%$ größeren, unmittelbar gemessenen $\overline{W}_1/\overline{W}_2$ -Wert benutzt; dadurch würde die etwa 1% betragende Abweichung des C_{v1} -Wertes von $C_v = 6,990$ etwas vergrößert, aber nicht im Vorzeichen verändert werden. Mit dem Alternativwert $C_v = 6,774$ läßt sich der gefundene C_{v1} -Wert also auf keinen Fall zur Deckung bringen, es sei denn, man nähme an, der CO_2/Pt -Akkommodationskoeffizient α_2 , der ja auch in unser Ergebnis eingeht, sei bei unseren Versuchen um mindestens $3,8\%$ kleiner gewesen, als in Tabelle 6 angegeben ist; zu einer solchen Annahme besteht aber keine Veranlassung¹⁵.

Da dem vorstehenden Ergebnis nach über die Größe der den größten Beitrag zur Schwingungswärme liefernden Grundfrequenz der ClO_2 -Molekel keine Zweifel mehr bestehen, haben wir die Molwärme des Chlordioxyds auf der Grundlage der *Hedbergschen* Daten¹⁴ für ein größeres Temperaturgebiet berechnet und das Ergebnis in Tabelle 7 zusammengestellt.

Tabelle 7. Molwärme des Chlordioxyds.

T	$C_{\text{Deform.}}$	$C_{\text{asymm.}}$	$C_{\text{symm.}}$	ΣC_s	C_v
199	0,888	0,100	0,042	1,030	6,990
220	1,019	0,158	0,074	1,252	7,212
240	1,128	0,222	0,114	1,466	7,426
260	1,222	0,288	0,163	1,673	7,633
273	1,276	0,344	0,199	1,819	7,779
283	1,314	0,382	0,228	1,924	7,884
293	1,350	0,422	0,258	2,029	7,989
303	1,383	0,461	0,289	2,133	8,093
313	1,414	0,500	0,321	2,235	8,195
323	1,443	0,539	0,353	2,335	8,295
333	1,469	0,573	0,383	2,425	8,385
350	1,511	0,643	0,443	2,597	8,557
360	1,533	0,680	0,477	2,690	8,650
370	1,554	0,717	0,510	2,781	8,741

¹⁵ Die selbstverständlich notwendige Voraussetzung der chemischen Stabilität der ClO_2 -Molekel am Pt-Draht war bei allen Messungen sicher erfüllt. Bis 50° C ist ein Zerfall am Draht weder chemisch noch thermisch nachweisbar.

Für 279° K ergibt sich nach Tabelle 7 durch Interpolation $C_v = 7,821$ und $C_v + R/2 = 8,814$. Vergleicht man diesen $(C_v + R/2)$ -Wert mit dem nach Tabelle 6 für $\alpha_1 \cdot (C_{v1} + R/2)$ gefundenen Wert 8,583, so sieht man, daß die thermische Akkommodation des Chlordioxyds an Platin offenbar auch bei 0° C noch recht vollkommen ist. Wir finden für den Akkommodationskoeffizienten bei 279° K den Zahlenwert 0,97 gegenüber 1,00 bei 199° K.

Die vorliegende Arbeit ist Teil einer Untersuchung, die von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemie durch Sachbeihilfen und ein Stipendium unterstützt wurde.